

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



特許庁長官 昭和 46 年 4 月 12 日

特許法第38条ただし書の規定による特許出願

特許庁長官 昭和 46 年 4 月 12 日

1. 発明の名称  
1,1'-ペルオキシ・ジシクロヘキシルアミンの製造法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要約

3. 発明の背景  
本発明は、ロンドン・イー・シー・ムーア・アンド・カンパニー・リミテッド（以下「ムーア社」と称す）の発明である。ムーア社は、ロンドン・イー・シー・ムーア・アンド・カンパニー・リミテッド（以下「ムーア社」と称す）の発明である。

4. 代理人  
中松 潤之

② 特願昭 46-23007 ① 特開昭 46-4818

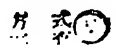
④ 公開昭 46.(1971)11.19

審査請求 無

⑬ 公開特許公報

庁内整理番号	⑤ 日本分類
7118 43	16 C 842
2100 41	13M G 1
2100 41	13C G 421.1
2100 41	13G 41

46 023007



1. 発明の名称  
1,1'-ペルオキシ・ジシクロヘキシルアミンの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 100g の重さを少なくとも 5g とするような安定剤を含有し、そして反応混合物において加水分解に対し実質的に安定な金属を含むエチレンジアミン四酢酸誘導体の存在において、シクロヘキサノン、過酸化水素、およびアンモニウムを共に反応させることよりなる、1,1'-ペルオキシ・ジシクロヘキシルアミンの製造法。

(2) 反応混合物中におけるシクロヘキサノンの過酸化水素に対するモル比が 1:1 ~ 1:9 の範囲にある特許請求の範囲に従う製造法。

(3) 反応混合物中におけるアンモニウムの過酸化水素に対するモル比が少なくとも 1:1 である特許請求の範囲に従う製造法。

(4) エチレンジアミン四酢酸の金属誘導体中の金属が、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、カド

ミウム、ニッケル、コバルトおよびランタンよりなる群から選ばれる特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

(5) 反応混合物中におけるエチレンジアミン四酢酸の金属誘導体の量が反応混合物全量の 0.005 ~ 1 重量部の範囲にある特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

(6) 反応混合物中におけるエチレンジアミン四酢酸の金属誘導体の量が反応混合物全量の 0.01 ~ 0.1 重量部の範囲にある特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

(7) 反応混合物が、エチレンジアミン四酢酸の金属誘導体を含むか、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムまたは四ナトリウムを含む特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

(8) 反応が熱媒の存在において行なわれる特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

に従う製造法。

01 触媒が塩化アンモニウムまたは硝酸アンモニウムである実施形態の項に従う製造法。

02 触媒が有機カルボン酸のアンモニウム塩である実施形態の項に従う製造法。

03 触媒が、周期表の第1族金属の有機カルボン酸塩である実施形態の項に従う製造法。

04 反応が20〜60℃の温度範囲内で行なわれる特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

05 反応が70〜90℃の温度範囲内で行なわれる実施形態の項に従う製造法。

06 反応時間が1〜20時間の範囲内にある特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

07 反応が連続的に行なわれる特許請求の範囲または既述の実施形態のいずれかに従う製造法。

08 各実施例を参照しつつ本明細書に実質的に説明されたように実施される特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

09 特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法によつて製造されたあらゆる1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミン。

# 本発明の詳細な説明

本発明は、1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンの製造法に関する。

1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンの製造法は、特許明細書第1,198,421号（1967年7月10日付、米国出願第3,196,997号に該当する）において本出願人の説明するところである。1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンは、本出願人の米国特許明細書第1,198,421号および本出願人の共同未決中の米国出願第3,196,997,061号（1967年7月12日付）に記載された例えばカプロラクタム

の製造にも使用できる有用な化合物である。  
上記に引用した公告中に述べられている通り、1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンはシクロヘキサノール、過酸化水素およびアンモニアの反応によつて製造できるが、この反応はエタレンジアミン四酢酸（EDTA）のナトリウム塩の存在において行なうこともできる。しかし、1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンの収量を

高めるには極めて多量のEDTAナトリウム塩を必要とする。EDTAナトリウム塩よりも少量でも有効である添加剤をもし使用できると、それは大きい価値があるであろう。

本発明に従うと、1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンの製造法は、EDTAの量を少なくとも50%とするような安定剤を含有し、そして反応条件において加水分解に耐性のある安定な塩を含むエタレンジアミン四酢酸塩の存在において、シクロヘキサノール、過酸化水素およびアンモニアを共に反応させることとなる。

シクロヘキサノール、過酸化水素およびアンモニアは、並の広さの反応条件範囲にわたつて相互に反応できる。この際、シクロヘキサノールの過酸化水素に対するモル比は好ましくは約1:1で、例えば2.0:1.0と1.0:1.0の範囲内にあるが、アンモニアの過酸化水素に対するモル比は少なくとも1.0:1.0で好ましくは約3:1である。

シクロヘキサノール、過酸化水素およびアンモニア相互間の反応は、並の広さの温度範囲とえば

20~40で、特に30~35の範囲にわたつて実施できる。

反応混合物中に存在するべきエチレンジアミン四酢酸の金属錯体の量は、反応開始とえば反応混合物の全量に対し約0.005~約0.05さらに好ましくは約0.01~約0.25の範囲にわたつて変化できる。

この反応は酸媒とえば有機アンモニウム、無機アンモニウム、有機酸のアンモニウム塩またはその錯体の塩とえば酢酸アンモニウムなどの存在で行なわれる。

反応時間はその反応の範囲にわたつて変化できるが、最速時間は温度や使用酸媒によつて変化する。適当な時間の例として1~20時間の範囲内である。換算反応においては、全反応時間として5~15時間の範囲が採用できる。

この反応はどのような装置の態様でも、例えばかく待機つき、1個または2個以上のタンク中で反応混合物を互に混合して、行なわせることができる。

使用されるD、E、A錯体は、 $K_{10}$ の値がより大くなるような安定定数Kを示さねばならない。安定定数は、上記の錯体が金属成分とD、E、A成分とへ配座するときの解離定数を $K_n$ で表わすと、 $1/K_n$ で与えられる。

また使用される錯体は、反応条件において加水分解に対し極めて安定なものでなければならぬ。この反応が、1、1'-ペルオキシシクロヘキシルアミンを生成するに要する時間中に何通りの加水分解が行なわれるとすれば、その錯体は本発明の目的のため加水分解に対しかなり安定であるべきである。従つて、第二錯体は急速に加水分解して水酸化第二族の沈殿を生ずるから、除外される。

上記の錯体は例えば、酢酸中で取る金属塩とD、E、Aナトリウム塩とを混じて調製できる。そのために適切な塩の例として、炭酸塩、硝酸塩および酢酸塩がある。

D、E、Aナトリウム塩の例としてはB、D、E、Aナトリウム、B、D、E、A四ナトリウムが使用できる。

生成した金属錯体は固体として分離でき、この固体はまた、金属塩と共に持ち込まれた陰イオンのナトリウム塩であつてもよい。この錯体の製造にB、D、E、Aのナトリウム塩の調製を使用するのが望ましいことも分つた。この際、化学量論的な量を1.50重量百分まで過剰に、例えば1.00重量百分以下の過剰量でB、D、E、Aナトリウム塩を使用することが好ましいと思われる。化学量論的な量とは、B、D、E、Aナトリウム塩1グラムモルに対する金属1グラム原子に相当する。B、D、E、Aナトリウム塩を過剰に使用すると、生成する錯体の加水分解に対する安定度を増進するであろう。

上記の錯体の形成を準備する場合に、この錯体をアルカリ溶液中で製造するか或いは製造後に溶液をアルカリ性にするかのいずれかの方法によりアルカリ性溶液を調製することが望ましい。この錯体の形成は例えばpHが5~12の範囲にあるのがよい。この際、反応に使用されるアンモニウム塩において、シクロヘキサノン、過酸化水素およびアンモニウムの反応混合物へ上記錯体

を添加することが好ましいけれど、この錯体を相手のよつた反応物質のいずれかへ加えておいてもよい。かなり強いアルカリ性酸とえばpH 9以上の溶液を使用すると、取る側の錯体とえばアルミニウム錯体のために生ずる加水分解量を増加するであろうが、こうしたアルカリ性薬物の使用は多くの錯体の安定度を増大するものと信ぜられる。B、D、E、A錯体の例としては、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、カドミウム、ニッケル、コバルト、およびランタンなどの錯体がある。特に適当な錯体の例としては、アルミニウム、バリウム、ニッケル、亜鉛およびランタンの錯体が挙げられる。これら金属を含む錯体を、単独またはそれ以上混合したものをもまた使用できる。

貴金属を含む錯体は本発明における使用には適さない。すなわちパラジウム、オスミウム、イリジウム、白金を含む錯体は不適当である。貴金属の例は、本明細書においてルテチウム、ロジ

ウエ、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金の錯合物を殺すものとする。

さて本発明を以下の実施例を参照しつつ説明する。

#### EDTAの金属錯合体の製造例

実施例1

硫酸ニッケル(  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ) および EDTA ナトリウム(  $\text{Na}_3\text{EDTA}$  ) を共に水(  $300\text{ml}$  ) に加え、この混合液を  $40^\circ\text{C}$  に  $15 \sim 30$  分間加熱すると、ニッケル錯体の溶液が得られた。

実施例2

硝酸アルミニウム(  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ) および EDTA ナトリウム(  $\text{Na}_3\text{EDTA}$  ) を共に水(  $300\text{ml}$  ) に加え、この混合液を  $40^\circ\text{C}$  に  $15 \sim 20$  分間加熱し、冷却、抽出またはかくす。次に溶液をアルカリ性(比率  $0.550$  のアンモニア水

約  $2.0\text{ml}$  添加)にして pH を  $8 \sim 9$  へ高めた。

実施例3

酢酸亜鉛(  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ) および EDTA ナトリウム(  $\text{Na}_3\text{EDTA}$  ) を共に水(  $300\text{ml}$  ) に加え、この混合液を  $40^\circ\text{C}$  に  $15 \sim 30$  分間加熱し、冷却、抽出またはかくす。次に溶液をアルカリ性(比率  $0.550$  のアンモニア水約  $2.0\text{ml}$  ) を加えてアルカリ性とした。

実施例4

硝酸ランタン(  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ) および EDTA ナトリウム(  $\text{Na}_3\text{EDTA}$  ) を共に水(  $300\text{ml}$  ) に加え、この混合液を  $40^\circ\text{C}$  に  $15 \sim 30$  分間加熱し、冷却、抽出またはかくす。次に溶液をアルカリ性(比率  $0.550$  のアンモニア水約  $2.0\text{ml}$  ) を加えてアルカリ性とした。

実施例5

酢酸カドミウム(  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ) および EDTA ナトリウム(  $\text{Na}_3\text{EDTA}$  ) を共に水(  $300\text{ml}$  ) に加え、この混合液を  $40^\circ\text{C}$  に  $15 \sim 30$  分間加熱し、冷却、抽出またはかくす。次に溶液をアルカリ性(比率  $0.550$  のアンモニア水約  $2.0\text{ml}$  ) を加えてアルカリ性とした。

#### EDTAの金属錯合体がペルオキシオキシンの生成に及ぼす効果

実施例6～19

シクロヘキサノン(濃度  $2.0 \times 10^{-3}$  モル/時間)、アンモニア水(比率  $0.550$  のもの、濃度  $2.0 \times 10^{-3}$  モル  $\text{NH}_3$ /時間) および過酸化水素水(  $3\%$  重量濃度/濃度  $2.0 \times 10^{-3}$  モル/時間) を別々の容器にそれぞれ攪拌機を二段階カスケード反応系へ連続ポンプ搬送した。酸媒(アンモニア供給管)に対し、 $1.5$  重量濃度/濃度  $2.0 \times 10^{-3}$  モル/時間アンモニア水に流れて反応系へ投入した。安定剤は供給アンモニア水または供給過酸化水素水のいずれかに加えた。各種の安定剤が様々な濃度で使用された。それらについては図1に示してある。

2つの反応装置が  $30^\circ\text{C}$  に保たれ、その液面を調節して全滞留時間が9時間になるようにした。得られた収率を  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度で示した。

図1 表

#### EDTAの金属錯合体がペルオキシオキシンの生成に及ぼす効果

表1に示すように、 $30^\circ\text{C}$  で9時間の滞留時間をもつて行われた、

実施例番号	安定剤	
	酸媒(アンモニア供給管)と混合液の濃度	反応装置へ投入する $\text{H}_2\text{O}_2$ の濃度
6 ニッケル/ $\text{Na}_3\text{EDTA}$	過酸化水素	$\text{H}_2\text{O}_2$
7 ニッケル/ $\text{Na}_3\text{EDTA}$	"	$\text{H}_2\text{O}_2$
8 ニッケル/ $\text{Na}_3\text{EDTA}$	"	$\text{NH}_4\text{OH}$
9 バリウム/ $\text{Na}_3\text{EDTA}$	"	"
10 タリウム/ $\text{Na}_3\text{EDTA}$	"	"
11 タリウム/ $\text{Na}_3\text{EDTA}$	"	"
12 亜鉛/ $\text{Na}_3\text{EDTA}$	"	"
13 ランタン/ $\text{Na}_3\text{EDTA}$	"	"
14 タリウム/ $\text{Na}_3\text{EDTA}$	"	"
15 亜鉛/ $\text{Na}_3\text{EDTA}$	"	"
16 タリウム/ $\text{Na}_3\text{EDTA}$	塩化亜鉛	"
17 " / "	硝酸亜鉛	"
18 $\text{Na}_3\text{EDTA}$ 比較例	"	"
19 $\text{Na}_3\text{EDTA}$	"	$\text{H}_2\text{O}_2$

実験例 番号	EDTA の濃度 (%)	割合 全投入 量(%)	ベルオキシ アミン収率 (%)	シクロヘキサノ ンの収率 (%)
6	100	0.03	89	100
7	20	0.06	<70	—
8	100	0.08	88	100
9	100	0.08	85	99
10	100	0.05	96	99
11	100	0.07	95	100
12	100	0.12	90	99.7
13	100	0.08	88	99.5
14	0	0.08	90	98.7
15	0	0.06	91	98.0
16	100	0.08	91	99
17	100	0.08	89	—
18)	100	0.08	<86(検出で不測)	—
19)	100	0.08	<85( )	—

EDTAの割合が低減した状態でベルオキシアミンの収率に及ぼす効果

実験例6~19で行われた操作を繰返し行なったが、EDTAの割合が低減した状態で下記に指示される通り使用された点と、以下の全実験例では硝酸アンモニウムが使用された点が変更された。本実験の結果は表2に示されている。

表 2

実験例 番号	EDTAの割合 (%)	ベルオキシアミン収率 (%)	シクロヘキサノ ンの収率 (%)
20	1:1 AL/Zn 濃度 0.08	89.1	99
21	1:1 AL/Zn 濃度 0.08	91.7	98
22	1:1 AL/Zn 濃度 0.08	89.3	97
23	1:1 Zn/Zn 濃度 0.08	91.2	100
24	1:1 Zn/Zn 濃度 0.08	94.5	98
25	1:1 Zn/Zn 濃度 0.08	90.1	98

5. 添付書類の目録

- (1) 申請書
- (2) 審査意見書
- (3) 審査報告書
- (4) 審査決定書
- (5) 審査決定理由書
- (6) 審査決定通知書
- (7) 審査決定理由通知書
- (8) 審査決定理由説明書
- (9) 審査決定理由説明書
- (10) 審査決定理由説明書
- (11) 審査決定理由説明書
- (12) 審査決定理由説明書
- (13) 審査決定理由説明書
- (14) 審査決定理由説明書
- (15) 審査決定理由説明書
- (16) 審査決定理由説明書
- (17) 審査決定理由説明書
- (18) 審査決定理由説明書
- (19) 審査決定理由説明書
- (20) 審査決定理由説明書
- (21) 審査決定理由説明書
- (22) 審査決定理由説明書
- (23) 審査決定理由説明書
- (24) 審査決定理由説明書
- (25) 審査決定理由説明書
- (26) 審査決定理由説明書
- (27) 審査決定理由説明書
- (28) 審査決定理由説明書
- (29) 審査決定理由説明書
- (30) 審査決定理由説明書
- (31) 審査決定理由説明書
- (32) 審査決定理由説明書
- (33) 審査決定理由説明書
- (34) 審査決定理由説明書
- (35) 審査決定理由説明書
- (36) 審査決定理由説明書
- (37) 審査決定理由説明書
- (38) 審査決定理由説明書
- (39) 審査決定理由説明書
- (40) 審査決定理由説明書
- (41) 審査決定理由説明書
- (42) 審査決定理由説明書
- (43) 審査決定理由説明書
- (44) 審査決定理由説明書
- (45) 審査決定理由説明書
- (46) 審査決定理由説明書
- (47) 審査決定理由説明書
- (48) 審査決定理由説明書
- (49) 審査決定理由説明書
- (50) 審査決定理由説明書
- (51) 審査決定理由説明書
- (52) 審査決定理由説明書
- (53) 審査決定理由説明書
- (54) 審査決定理由説明書
- (55) 審査決定理由説明書
- (56) 審査決定理由説明書
- (57) 審査決定理由説明書
- (58) 審査決定理由説明書
- (59) 審査決定理由説明書
- (60) 審査決定理由説明書
- (61) 審査決定理由説明書
- (62) 審査決定理由説明書
- (63) 審査決定理由説明書
- (64) 審査決定理由説明書
- (65) 審査決定理由説明書
- (66) 審査決定理由説明書
- (67) 審査決定理由説明書
- (68) 審査決定理由説明書
- (69) 審査決定理由説明書
- (70) 審査決定理由説明書
- (71) 審査決定理由説明書
- (72) 審査決定理由説明書
- (73) 審査決定理由説明書
- (74) 審査決定理由説明書
- (75) 審査決定理由説明書
- (76) 審査決定理由説明書
- (77) 審査決定理由説明書
- (78) 審査決定理由説明書
- (79) 審査決定理由説明書
- (80) 審査決定理由説明書
- (81) 審査決定理由説明書
- (82) 審査決定理由説明書
- (83) 審査決定理由説明書
- (84) 審査決定理由説明書
- (85) 審査決定理由説明書
- (86) 審査決定理由説明書
- (87) 審査決定理由説明書
- (88) 審査決定理由説明書
- (89) 審査決定理由説明書
- (90) 審査決定理由説明書
- (91) 審査決定理由説明書
- (92) 審査決定理由説明書
- (93) 審査決定理由説明書
- (94) 審査決定理由説明書
- (95) 審査決定理由説明書
- (96) 審査決定理由説明書
- (97) 審査決定理由説明書
- (98) 審査決定理由説明書
- (99) 審査決定理由説明書
- (100) 審査決定理由説明書

6. 審査意見書の要約書、審査意見書の要約書

(1) 要約書

氏名

なし

(2) 審査意見書

氏名(要約)

氏名(要約)

代表者

代表者

(3) 代理人

氏名(要約)

氏名(要約)

氏名(要約)

氏名(要約)

( 優先権証明書 英文 )

英制、倫敦、ダブリュー・シ・2

サザンブトン ビルディングス、23

特 許 局

下記本願事、1907年特許法第62条第3項に基づき授  
官に代つて証明書に署名下付するため能務省により任命された  
官吏は茲に添付書状が

1990年 4月15 日

ビー・ビー・ケミカルス、リミテッド

によつてなされた1990年 17889 号の特許出

願に際し出された説明書及び図面並に同件に附し

一年一月一日に提出された完全明細書及び図面の真

正の原本であることを証明する。

1991年 2月11日

( 官吏署名捺印 )

(45 1. 200)